

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **11-323774**

(43)Date of publication of application : **26.11.1999**

(51)Int.Cl.

D21H 19/10

D21H 19/24

(21)Application number : **10-134190**

(71)Applicant : **JAPAN PMC CORP**

(22)Date of filing : **30.04.1998**

(72)Inventor : **KONO KOJI**
KIRA TARO

(54) NEUTRAL PAPER AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain neutral paper having excellent sizing effect in surface sizing and to provide its production method.

SOLUTION: This neutral paper includes cationized starch and hydrophobic polymer having a cationic group. The polymer having a cationic group is a hydrophobic polymer obtained by reacting a copolymer consisting of 90-60 mol.% styrene, 10-30 mol.% monomer having tertiary amino group and 0-10 mol.% other polymer with a quaternizing agent. Surface treatment is performed by applying a coating liquid including a cationized starch and a surface sizing agent consisting of this polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

14.04.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-323774

(43) 公開日 平成11年(1999)11月26日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

D 2 1 H 19/10
19/24

D 2 1 H 1/34

B
J

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-134190

(22) 出願日 平成10年(1998)4月30日

(71) 出願人 000109635

日本ビー・エム・シー株式会社
東京都千代田区外神田6丁目2番8号

(72) 発明者 河野 宏治

千葉県市原市八幡海岸通17番地2 日本ビ
ー・エム・シー株式会社内

(72) 発明者 吉良 太郎

千葉県市原市八幡海岸通17番地2 日本ビ
ー・エム・シー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐野 忠

(54) 【発明の名称】 中性紙及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 表面サイジングした場合にサイズ効果が優れた中性紙及びその製造方法を提供すること。

【構成】 カチオン化澱粉と、カチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する中性紙。カチオン基を有するポリマーとしてスチレン90～60モル%、3級アミノ基を有するモノマー10～30モル%、その他のモノマー0～10モル%からなる共重合体に4級化剤を反応させた疎水性ポリマーを使用する。このポリマーを含有する表面サイズ剤と、カチオン化澱粉を含有する塗工液を塗工して表面処理する中性紙の製造方法。

【効果】 上記目的を達成することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】表面処理物質としてカチオン化澱粉と、カチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する中性紙。

【請求項2】カチオン基を有する疎水性ポリマーがビニル系共重合体であって、(a) スチレン及び／又はスチレン誘導体90～60モル%、(b) 3級のアミノ基を有するモノマー及び4級のアミノ基を有するモノマー10～30モル%、(c) 該(a)及び(b)以外のその他のビニル系モノマー0～10モル%の各モノマーに対応する構成単位の結合からなる共重合体である請求項1記載の中性紙。

【請求項3】カチオン基を有する疎水性ポリマーが(a) スチレン及び／又はスチレン誘導体90～60モル%、(b) 3級のアミノ基を有するモノマー10～30モル%、(c) 該(a)及び(b)以外のその他のビニル系モノマー0～10モル%からなる共重合体に4級化剤を反応させた疎水性ポリマーである請求項1記載の中性紙。

【請求項4】カチオン基を有する疎水性ポリマーがビニル系共重合体であって、(a) スチレン及び／又はスチレン誘導体90～70モル%、(b) 3級のアミノ基を有するモノマー及び4級のアミノ基を有するモノマー10～30モル%の各モノマーに対応する構成単位の結合からなる共重合体である請求項2記載の中性紙。

【請求項5】カチオン基を有する疎水性ポリマーが(a) スチレン及び／又はスチレン誘導体90～70モル%、(b) 3級のアミノ基を有するモノマー10～30モル%からなる共重合体に4級化剤を反応させた疎水性ポリマーである請求項3記載の中性紙。

【請求項6】3級のアミノ基を有するモノマーがN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート及び／又はN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドである請求項1ないし5のいずれかに記載の中性紙。

【請求項7】カチオン化澱粉の置換度が0.01～0.2である請求項1ないし6のいずれかに記載の中性紙。

【請求項8】カチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する表面サイズ剤と、カチオン化澱粉を含有する塗工液で表面処理を施す中性紙の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表面処理物質としてカチオン化澱粉と、カチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する中性紙及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、紙や板紙のサイズ度を向上させるために、アニオン性のポリマーを含有する表面サイズ剤、カチオン性のポリマーを含有する表面サイズ剤あるいはアルキルケテンダイマーを含有する表面サイズ剤に関する数多くの提案がなされている。例えば、アニオン性のポリマーを含有する表面サイズ剤としては、特開昭

56-63098号公報にスチレン-メタクリル酸系共重合体を使用したサイズ剤が記載され、また、カチオン性のポリマーを含有する表面サイズ剤としては、特開平2-26997号公報にスチレン-N,N-ジアルキルアミノアルキルメタアクリルアミド-エビハロヒドリン系共重合体を使用したサイズ剤が記載され、特開昭56-118994号公報にスチレン-アクリロニトリル-N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)クリレート-エビクロロヒドリン系重合体を使用したサイズ剤が記載されている。また、特表平9-505005号公報には、カチオン性のポリマーを含有する表面サイズ剤と澱粉を併用して塗工したインキジェット用紙の製造方法が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、これらの公報に記載されているいずれのサイズ剤も、紙のサイズ度の向上を目指してはいるものの、澱粉を併用しない場合は勿論のこと、澱粉を併用した場合でも、単に表面サイズ剤に使用するポリマーの種類のみを検討しているに過ぎず、そのポリマーの改質のみでは、特に中性紙においては十分なサイズ効果が得られないという問題があり、サイズ度の優れた中性紙の出現が強く望まれている。本発明の第1の目的は、サイズ効果の優れた中性紙及びその製造方法を提供することにある。本発明の第2の目的は、サイズ効果を表面サイズ剤に使用するポリマーと澱粉の種類を選択することにより実現することができる中性紙及びその製造方法を提供することにある。本発明の第3の目的は、従来の表面サイジングにおける塗工法をそのまま使用できる中性紙及びその製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、その要望に応えるべく、澱粉と表面サイズ剤の組み合わせを含めた検討を行った結果、カチオン化澱粉と、カチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する表面サイズ剤を併用することにより、優れたサイズ性を有する中性紙が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、(1)、表面処理物質としてカチオン化澱粉と、カチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する中性紙を提供するものである。また、本発明は、

(2)、カチオン基を有する疎水性ポリマーがビニル系共重合体であって、(a) スチレン及び／又はスチレン誘導体90～60モル%、(b) 3級のアミノ基を有するモノマー及び4級のアミノ基を有するモノマー10～30モル%、(c) 該(a)及び(b)以外のその他のビニル系モノマー0～10モル%の各モノマーに対応する構成単位の結合からなる共重合体である上記(1)の中性紙、(3)、カチオン基を有する疎水性ポリマーが(a) スチレン及び／又はスチレン誘導体90～60モル%、(b) 3級のアミノ基を有するモノマー10～3

0モル%、(c)該(a)及び(b)以外のその他のビニル系モノマー0~10モル%からなる共重合体に4級化剤を反応させた疎水性ポリマーである上記(1)の中性紙、(4)、カチオン基を有する疎水性ポリマーがビニル系共重合体であって、(a)スチレン及び/又はスチレン誘導体90~70モル%、(b)3級のアミノ基を有するモノマー及び4級のアミノ基を有するモノマー10~30モル%の各モノマーに対応する構成単位の結合からなる共重合体である上記(2)の中性紙、

(5)、カチオン基を有する疎水性ポリマーが(a)スチレン及び/又はスチレン誘導体90~70モル%、(b)3級のアミノ基を有するモノマー10~30モル%からなる共重合体に4級化剤を反応させた疎水性ポリマーである上記(3)の中性紙、(6)、3級のアミノ基を有するモノマーがN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート及び/又はN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミドである上記(1)ないし(5)のいずれかの中性紙、(7)、カチオン化澱粉の置換度が0.01~0.2である上記(1)ないし(6)のいずれかの中性紙、(8)、カチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する表面サイズ剤と、カチオン化澱粉を含有する塗工液で表面処理を施す中性紙の製造方法を提供するものである。

【0005】次に本発明を詳細に説明する。本発明における中性紙に使用する表面処理物質は、カチオン化澱粉と、カチオン基を有する疎水性ポリマーを含有するが、カチオン化澱粉としては、特に限定されずいずれも使用可能である。カチオン化澱粉は、澱粉にカチオン化剤を反応させて得られるが、例えばタピオカ、コーン、ポテト、馬鈴薯、米、小麦等の公知の澱粉種を使用したカチオン化澱粉を使用することができ、経済的な見地からはタピオカ、コーンから得られるカチオン化澱粉が好ましい。そのカチオン化剤に関しても、特に限定されずいずれも使用可能である。公知のカチオン化剤としては、例えば、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルアミン、2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライド等の3級、4級のアミノ基を有するカチオン化剤が好ましい。カチオン化澱粉の置換度(グルコース単位1ユニット当たり、カチオン基が何個導入されているか)に関しては、0.005~0.3の範囲が好ましく、更に0.01~0.2の範囲が特に好ましい。置換度が0.005未満の場合は、得られるサイズ効果が十分ではない場合があり、0.3を越える場合は、カチオン化剤の使用量が多くなり経済的には好ましくない。また、カチオン化澱粉は、糊化後の液粘度が実用上使用可能な粘度範囲に入るように、予めあるいは使用直前に酸化剤、酵素等を用いて、低分子量化することが好ましい。実用上使用可能な粘度範囲は、塗工液濃度、塗工装置、塗工速度、併用する薬品等によって大きく異なるが、濃度5重量%液の粘度で5~100cps(ブルッ

クフィールド粘度計)であることが好ましい。低分子量化に使用する酸化剤は、過酸化水素、過硫酸アンモニウム、次亜塩素酸ナトリウム、スルファミン酸等の公知の酸化剤が使用可能である。

【0006】また、カチオン基を有する疎水性ポリマーとしては、(モノ又はジアルキル)アミノアルキル(メタ)アクリレート、(モノ又はジアルキル)アミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、(モノ又はジアルキル)アミノアルキル(メタ)アクリルアミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ジアリルアミン等やこれらの4級化物等を含有するモノマーから得られる

(メタ)アクリル酸エステル系ポリマー及び/又はスチレン系ポリマー等の疎水性ポリマーが挙げられる。これらのうち特に、(a)スチレン及び/又はスチレン誘導体90~70モル%と、(b)3級及び/又は4級のアミノ基を有するモノマー10~30モル%から得られる共重合体であって、(b)成分として3級アミノ基を有するモノマーを使用した場合にはその共重合体の重合過程及び重合後の少なくとも一方において4級化剤を反応させることがある疎水性ポリマーがより好ましいが、

(a)スチレン及び/又はスチレン誘導体90~60モル%と、(b)3級のアミノ基を有するモノマー10~30モル%、及び(c)これら(a)及び(b)以外のその他のモノマーを0~10モル%(多くても10モル%(10モル%以下))から得られる共重合体であって、(b)成分として3級アミノ基を有するモノマーを使用した場合にはその共重合体の重合過程及び重合後の少なくとも一方において4級化剤を反応させることがある疎水性ポリマーも好ましい。これらにおいて、(b)成分として3級アミノ基を有するモノマーを使用する場合には、(b)成分として①そのモノマーのみを使用した場合、②そのモノマーを比較的多く使用した場合(少なくとも半分)、③その他の場合があるが、①の場合は重合過程及び重合後の少なくとも一方において4級化剤を反応させ、②の場合もそうすることが好ましく、③の場合もそうしてもよいが、これらにより、(b)成分として4級アミノ基を有するモノマーを用いて得られる上記共重合体に相当する共重合体得られる。

【0007】(a)スチレン及びスチレン誘導体としては、スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、クロロスチレン、クロロメチルスチレン等が挙げられ、これらは1種又は少なくとも2種併用されるが、中でも特にサイズ効果の面でスチレンが好ましい。

(b)3級のアミノ基を有するモノマーとしては、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリルアミド類、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレ

ート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のN,N-ジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類等が挙げられ、これらは1種又は少なくとも2種併用されるが、その中でも特にN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレートが好ましい。(b)4級のアミノ基を有するモノマーとして挙げられるものは、4級化した以外は上記の3級のアミノ基を有するモノマーと同様である。また、(c)上記(a)及び(b)以外のその他のビニル系モノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートの如きアクリル酸、メタクリル酸のエステル類、ジブチルマレート、ジブチルフマレート、ジオクチルフマレートの如きマレイン酸、フマル酸のエステル類、酢酸ビニル、アクリロニトリル等の疎水性モノマーや、(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N-tert-オクチル(メタ)アクリルアミド等のアクリルアミド類の親水性モノマー、および(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、アコニット酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のアニオン性モノマーおよびそれらの塩類等が挙げられ、これらは1種又は少なくとも2種併用される。4級化剤としては、塩化メチル、塩化ベンジル、エピクロロヒドリン、エビプロモヒドリン、グリシジルトリメチルアンモニウムクロライド、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピルジメチルアミン等の有機ハロゲン化合物やジメチル硫酸、ジエチル硫酸等が挙げられ、これらは1種又は少なくとも2種併用される。その中でも特にエピクロロヒドリンが好ましい。

【0008】本発明における中性紙を製造するには、例えばカチオン化澱粉と、カチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する表面サイズ剤を含有する塗工液を塗工して製造することができるが、その塗工液として、カチオン化澱粉と、カチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する表面サイズ剤を使用する際、カチオン化澱粉：表面サイズ剤の含有比率(ポリマー分)は、得ようとするサイズ度の程度により異なるが、100:1~30であることが好ましい。表面サイズ剤が少な過ぎるとサイズ効果が十分ではない場合があり、逆に多過ぎるとサイズ効果が頭打ちとなる場合があり、経済的に好ましくない。また、カチオン化澱粉と上記表面サイズ剤の他に、ポリ

アクリルアミド系の表面紙力剤や、防滑剤、離型剤、防

錆剤、防腐剤、消泡剤、粘度調整剤、染料、撥水剤の少なくとも1種を併用してもよい。
【0009】本発明における「中性紙」とは、抄紙pHが6.5~9.0の条件下で抄造したPPC用紙、インクジェット用紙、レーザープリンター用紙、フォーム用紙、ノート用紙、熱転写紙、感熱記録原紙、感圧記録原紙等の記録用紙又は原紙、アート紙、キャストコート紙、上質コート紙等のコート原紙、クラフト紙、純白ロール紙等の包装用紙又は白ボール、缶詰ライナー等の紙又は板紙に、本発明に係わる上記塗工液を0.05~5g/m²(固形分)塗工することにより得られるものである。また、その塗工液の塗布方法としては、サイズプレス、フィルムプレス、ブレードコーター、ゲートロールコーター、エアナイフコーター等により塗工することが一般的であるが、噴霧装置による湿紙へのスプレー塗工も可能である。また、塗工液の固形分の濃度に関しては、塗工可能な範囲であれば特に支障はないが、0.5~20重量%が好ましい。

【0010】上記の紙又は板紙を製造するに当たっては、パルプ原料としては、クラフトパルプあるいはサルファイトパルプなどの晒あるいは未晒化学パルプ、碎木パルプ、機械パルプあるいはサーモメカニカルパルプなどの晒あるいは未晒高収率パルプ、新聞古紙、雑誌古紙、段ボール古紙あるいは脱墨古紙などの古紙パルプのいずれも使用することができる。内添抄紙用の填料、染料、硫酸アルミニウム、乾燥紙力剤、湿潤紙力剤、歩留り剤、濾水剤、サイズ剤などの添加剤も、各々の紙種に要求される物性を発現するために、必要に応じて使用してもよい。填料としては、主として重質または軽質炭酸カルシウムが使用されるが、クレー、タルクも使用され、これらを併用してもよい。紙力剤としては、アニオン性ポリアクリルアミド、カチオン性ポリアクリルアミド、両性ポリアクリルアミド、カチオン化澱粉、両性澱粉等が挙げられ、これらは単独あるいは併用してもよい。湿潤紙力剤としては、ポリアミドエピクロロヒドリン樹脂等が挙げられ、歩留り剤としては、アニオン性又はカチオン性高分子量ポリアクリルアミド、シリカゾルとカチオン化澱粉を併用する場合、ベントナイトとカチオン性高分子量ポリアクリルアミドを併用する場合等が挙げられる。また、サイズ剤としては、ロジン、アルキルケテンダイマー、アルケニル琥珀酸無水物、脂肪酸アミド系サイズ剤等が挙げられる。

【0011】

【発明の実施の形態】タビオカ澱粉をカチオン化剤である2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウムクロライドによりカチオン化し、酸化剤である次亜塩素酸ナトリウムにより低分子量化した、置換度0.008~0.018のカチオン化澱粉と、カチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する表面サイズ剤を混合した塗工液を調製し、塗工液温度50℃で中性紙に塗工する。カチ

オン基を有するポリマーとしては、①スチレン90～80モル%、3級のアミノ基を有するモノマーとしてN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート及び/又はN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド（カチオンモノマー）10～20モル%から得られる共重合体、②スチレン85～75モル%、カチオンモノマー10～15モル%、その他のビニル系モノマーとして疎水性モノマー（（メタ）アクリル酸の低級アルキルエステル）5～10モル%から得られる共重合体、③スチレン95～90モル%、カチオンモノマー5～10モル%から得られる共重合体、④スチレン60～50モル%、カチオンモノマー35～40モル%、その他のビニル系モノマーとして疎水性モノマー5～10モル%から得られる共重合体を4級化したものを使用する。このようにして、中性紙を得ると、表面処理物質としてカチオン化澱粉と、カチオン基を有する疎水性ポリマーが含有され、サイズ度を顕著に向上させることができるが、その理由は、両者のカチオン基が示す相互作用やセルロースに対する作用、その作用下において疎水性ポリマーの疎水性基が有する作用により、これら各成分が相乗的に働くためと考えられるが、この考え方に限られるものではない。

【0012】

【実施例】以下に、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、以下の部および%は重量基準である。

合成例1（表面サイズ剤A）

攪拌機、温度計および還流冷却器を備えた4つ口フラスコに、スチレン69部とN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド18部とトルエン38部を仕込み、ついで重合開始剤としてジメチル-2, 2'-アゾビスブテレート2.2部を加え、反応温度90℃にて4時間重合反応を行った。次いで酢酸8部と水22.2部を加え、90～100℃に加温してトルエンを水との共沸作用により留去した。その後、得られた共重合体にエピクロロヒドリン11部を加え、50℃、2時間加熱して4級化反応を行い、濃度を調節して不揮発分20重量%のカチオン基を有するポリマーを含有する表面サイズ剤Aを得た。

【0013】合成例2（表面サイズ剤B）

攪拌機、温度計および還流式冷却器を備えた4つ口フラスコに、スチレン73部とN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート15部とトルエン39部とを仕込み、ついで重合開始剤としてジメチル-2, 2'-アゾビスブテレート2.2部を加えて反応温度90℃にて4時間重合反応を行った。次いで、酢酸7部と水22.7部を加え、90～100℃に加温して、トルエンを水との共沸作用により留去した。その後、得られた共重合体にエピクロロヒドリン9.2部を加え、50℃、2時間加熱して4級化反応を行い、濃度を調節して不揮発分20重量

%のカチオン基を有するポリマーを含有する表面サイズ剤Bを得た。

【0014】合成例3（表面サイズ剤C）

攪拌機、温度計および還流冷却器を備えた4つ口フラスコに、スチレン68部、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート15部及びブチルアクリレート5部と、トルエン39部を仕込み、ついで重合開始剤としてジメチル-2, 2'-アゾビスブテレート2.2部を加え、反応温度90℃にて4時間重合反応を行った。次いで酢酸6部と水22.8部を加え、90～100℃に加温してトルエンを水との共沸作用により留去した。その後、得られた共重合体にエピクロロヒドリン9.2部を加え、50℃、2時間加熱して4級化反応を行い、濃度を調節して不揮発分20重量%のカチオン基を有するポリマーを含有する表面サイズ剤Cを得た。

【0015】合成例4（表面サイズ剤D）

攪拌機、温度計および還流冷却器を備えた4つ口フラスコに、スチレン87部とN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド7部とトルエン41部を仕込み、ついで重合開始剤としてジメチル-2, 2'-アゾビスブテレート2.4部を加え、反応温度90℃にて4時間重合反応を行った。次いで酢酸3部と水24.4部を加え、90～100℃に加温してトルエンを水との共沸作用により留去した。その後、得られた共重合体にエピクロロヒドリン4.1部を加え、50℃、2時間加熱して4級化反応を行い、濃度を調節して不揮発分20重量%のカチオン基を有するポリマーを含有する表面サイズ剤Dを得た。

【0016】合成例5（表面サイズ剤E）

攪拌機、温度計および還流式冷却器を備えた4つ口フラスコに、スチレン32部とN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート39部とメチルメタアクリレート6部とトルエン33部とを仕込み、ついで重合開始剤としてジメチル-2, 2'-アゾビスブテレート1.7部を加えて反応温度90℃にて4時間重合反応を行った。次いで、酢酸16部と水18.3部を加え、90～100℃に加温して、トルエンを水との共沸作用により留去した。その後、得られた共重合体にエピクロロヒドリン22.5部を加え、50℃、2時間加熱して4級化反応を行い、濃度を調節して不揮発分20重量%のカチオン基を有するポリマーを含有する表面サイズ剤Eを得た。上記の合成例1～5の各表面サイズ剤A～Eに含有されるカチオン基を有するポリマーのモノマー組成を表1に示す。

【0017】塗工液の調製例1

5%濃度に調整したカチオン化澱粉水溶液（粘度6 cps（ブルックフィールド粘度計、以下同様）、置換度0.018、タビオカベース）100g（固形分で5g）と合成例1で合成したカチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する表面サイズ剤A 1.5g（ポリマー分約

0.3gはカチオン化澱粉(固形分)100gに対して約6gに相当する。以下同様)を混合して、塗工液A-1を調製した。

【0018】塗工液の調製例2～5

表面サイズ剤Aの代わりに、合成例2～5で合成したカチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する表面サイズ剤B、C、D、Eを用いたこと以外は、塗工液の調製例1と同様の操作を行い、塗工液B-1、C-1、D-1、E-1を得た。

【0019】塗工液の調製例6

5%濃度に調整したカチオン化澱粉水溶液(粘度7cps、置換度0.008、タビオカベース)100gと表面サイズ剤A 1.5gを混合して、塗工液A-2を調整した。

【0020】塗工液の調製例7

5%濃度に調整した酸化澱粉王子エースA水溶液(王子コーンスターチ社製)100gと表面サイズ剤A 1.5gを混合して、塗工液a-1を調製した。

【0021】塗工液の調製例8

表面サイズ剤Aの代わりに、スチレン系アニオン性表面サイズ剤SS-315L(日本ビー・エム・シー社製の固形分15%品)2.0gを用いた以外は、塗工液の調製例1と同様の操作を行い、塗工液b-1を得た。なお、ポリマー分約0.3gはカチオン化澱粉(固形分)100gに対して約6gに相当する。

【0022】塗工液の調製例9

表面サイズ剤Aの代わりに、スチレン系アニオン性表面サイズ剤SS-315L 2.0gを用いた以外は、塗工液の調製例7と同様の操作を行い、塗工液c-1を得た。なお、ポリマー分約0.3gは酸化澱粉(固形分)100gに対して約6gに相当する。

【0023】実施例1～6、比較例1～3

塗工液の調製例1～9で得られた塗工液A-1、B-1、C-1、D-1、E-1、A-2及びa-1、b-1、c-1を試験用サイズプレス装置(熊谷理機工業社製)を用いて、未塗工の中性上質紙(坪量80g/m²、無サイズ紙、紙面pH6.5)に両面塗工し(ニップ圧20kg/cm、塗工速度100m/分、塗工液温度50℃)、塗工後ドラムドライヤーで80℃、50秒の条件下で乾燥した。塗工量はいずれも0.95±0.04g/m²の範囲内であった。得られた各中性上質紙を、20℃、65%RHの恒温恒湿度室中に24時間放置した後、ステキヒトサイズ度を測定した。各塗工液の組成及び各実施例、比較例の中性上質紙についてのステキヒトサイズ度の測定結果を表2に示す。なお、組成中、「表面サイズ剤」はポリマー分を示す。

【0024】本発明のカチオン化澱粉とカチオン基を有

する疎水性ポリマーを含有する表面サイズ剤の組み合わせである実施例は、酸化澱粉とカチオン基を有するポリマーを含有する表面サイズ剤の組み合わせ(比較例1)より、カチオン化澱粉と上記①～④のポリマーを使用したものはサイズ度が向上する。また、カチオン化澱粉とアニオン性表面サイズ剤の組み合わせ(比較例2)のいずれより、カチオン化澱粉と上記①～④のポリマーを使用したものはサイズ度が向上する。また、酸化澱粉とアニオン性表面サイズ剤の組み合わせ(比較例3)のいずれより、カチオン化澱粉と上記①～④のポリマーを使用したものはサイズ度が向上する。これらのサイズ度の向上は顕著であるといえることができる。

【0025】

【発明の効果】本発明によれば、表面処理物質としてカチオン化澱粉と、カチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する中性紙を提供することができるので、サイズ効果の優れる中性紙を提供することができ、これをカチオン基を有する疎水性ポリマーと澱粉の種類を選択することにより容易に実現することができる。また、これらのカチオン化澱粉と、カチオン基を有する疎水性ポリマーを含有する表面サイズ剤を混合した塗工液を塗工する中性紙の製造方法を提供できるので、従来の表面サイジングにおける塗工法をそのまま使用できる。このように、サイズ効果に優れる中性紙を提供することができることは、塗工液の塗布量を少なくしても従来の塗工による表面処理した中性紙と同じサイズ効果を得られることを示し、経済的であるばかりではなく、コストも低減でき、製紙業界に与える工業的效果は大きいと言えるが、そのみならず特にサイズ効果を要求する用途の需要に応えることができ、日進月歩する紙の種類、印刷方式に臨機に対応できる、中性紙を提供することができる。

【表1】

| 合成例 | 表面サイズ剤 | ポリマーのモノマー組成(モル%) | | | | |
|-----|--------|------------------|----------|-----|---------|-----|
| | | スチレン | カチオンモノマー | | その他モノマー | |
| | | | DM | DPA | BA | MMA |
| 1 | A | 85 | | 15 | | |
| 2 | B | 87.5 | 12.5 | | | |
| 3 | C | 82.5 | 12.5 | | 5 | |
| 4 | D | 95 | | 5 | | |
| 5 | E | 50 | 40 | | | 10 |

表中、DMはN,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、DPAはN,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、BAはブチルアクリレート、MMAはメチルメタクリレートを示す。

【表2】

| | | 塗工液 | 塗工液の組成(面形分重量部) | | | | | ステキヒトサイズ度(秒) |
|-----|---|-----|----------------|----------|------|---------------|-----|--------------|
| | | | カチオン化澱粉 | | 酸化澱粉 | 表面サイズ剤(ポリマー分) | | |
| | | | 置換度0.018 | 置換度0.008 | | 種類 | 使用量 | |
| 実施例 | 1 | A-1 | 100 | | | A | 6 | 8.9 |
| | 2 | B-1 | 100 | | | B | 6 | 9.0 |
| | 3 | C-1 | 100 | | | C | 6 | 8.0 |
| | 4 | D-1 | 100 | | | D | 6 | 7.2 |
| | 5 | E-1 | 100 | | | E | 6 | 7.1 |
| | 6 | A-2 | | 100 | | A | 6 | 7.2 |
| 比較例 | 1 | a-1 | | | 100 | A | 6 | 5.6 |
| | 2 | b-1 | 100 | | | SS | 6 | 2.5 |
| | 3 | c-1 | | | 100 | SS | 6 | 2.4 |

表中、SSはアニオン性表面サイズ剤SS-315Lを示す。

表中、SSはアニオン性表面サイズ剤SS-315Lを示す。